

10929 U.S. PTO
09/990103
11/21/01



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 특허출원 2001년 제 55942 호
Application Number PATENT-2001-0055942

출원년월일 : 2001년 09월 11일
Date of Application SEP 11, 2001

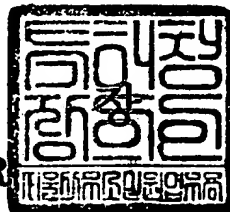
출원인 : 한국과학기술원
Applicant(s) Korea Advanced Institute of Science and Technology



2001 년 10 월 08 일

특 허 청

COMMISSIONER



Attorney Docket No. ASIA7112
Customer No. 25920

【서지사항】

| | |
|------------|---|
| 【서류명】 | 특허출원서 |
| 【권리구분】 | 특허 |
| 【수신처】 | 특허청장 |
| 【참조번호】 | 0001 |
| 【제출일자】 | 2001.09.11 |
| 【국제특허분류】 | C01B |
| 【발명의 명칭】 | 박리형 고분자/실리케이트 나노복합체의 제조방법 |
| 【발명의 영문명칭】 | Synthesis method of exfoliated polymer/silicate nanocomposite |
| 【출원인】 | |
| 【명칭】 | 한국과학기술원 |
| 【출원인코드】 | 3-1998-098866-1 |
| 【대리인】 | |
| 【성명】 | 황이남 |
| 【대리인코드】 | 9-1998-000610-1 |
| 【포괄위임등록번호】 | 1999-026611-1 |
| 【발명자】 | |
| 【성명의 국문표기】 | 최용석 |
| 【성명의 영문표기】 | CHOI, Yeong Suk |
| 【주민등록번호】 | 660809-1683128 |
| 【우편번호】 | 305-701 |
| 【주소】 | 대전광역시 유성구 구성동 373-1 한국과학기술원 화학공학과 |
| 【국적】 | KR |
| 【발명자】 | |
| 【성명의 국문표기】 | 김윤경 |
| 【성명의 영문표기】 | KIM, Yoon Kyung |
| 【주민등록번호】 | 780630-2470616 |
| 【우편번호】 | 305-701 |
| 【주소】 | 대전광역시 유성구 구성동 373-1 한국과학기술원 화학공학과 |
| 【국적】 | KR |

【발명자】**【성명의 국문표기】**

정인재

【성명의 영문표기】

CHUNG, In Jae

【주민등록번호】

421129-1037522

【우편번호】

305-701

【주소】대전광역시 유성구 구성동 373-1 한국과학기술원
화학공학과**【국적】**

KR

【심사청구】

청구

【취지】특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합
니다. 대리인
황이남 (인)**【수수료】****【기본출원료】**

20 면 29,000 원

【가산출원료】

2 면 2,000 원

【우선권주장료】

0 건 0 원

【심사청구료】

12 항 493,000 원

【합계】

524,000 원

【감면사유】

정부출연연구기관

【감면후 수수료】

262,000 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 박리형 고분자/실리케이트 나노복합체의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명은 유화중합법에 의해 고분자/실리케이트 나노복합체를 제조함에 있어서,

충상 실리케이트와, 고분자 중합반응에 제공될 소정의 단량체로부터 상기 충상 실리케이트와 친화력을 가지는 작용기를 보유한 반응형 유화제를 매개하여 초기입자를 형성하는 단계와,

상기 단계에 의해 형성된 초기 입자와 추가적으로 공급되는 단량체로부터 상기 형성된 입자의 안정화제를 매개하여 유화중합하는 단계를 포함함을 특징으로 하는 박리형 고분자/실리케이트 나노복합체의 제조방법을 포함한다.

【대표도】

도 1

【명세서】**【발명의 명칭】**

박리형 고분자/실리케이트 나노복합체의 제조방법{Synthesis method of exfoliated polymer/silicate nanocomposite}

【도면의 간단한 설명】

도 1(a)은 실시예 1의 방법에 의해 제조한 박리형 폴리스티렌/실리케이트 나노복합체의 X-선 회절분석 결과이다.

도 1(b)는 실시예 2의 방법에 의해 제조한 박리형 폴리스티렌-메틸메타아크릴레이트 공중합체/실리케이트 나노복합체의 X선 회절분석 결과이다.

도 2는 실시예 1의 방법을 이용하여 제조한 박리형 폴리스티렌/실리케이트 나노복합체에 있어서, 실리케이트의 함량에 따른 박리형 폴리스티렌/실리케이트 나노복합체의 열무게 분석(Thermogravimetric analysis, TGA) 결과를 나타낸 그래프이다.

도 3은 실리케이트가 포함되지 않은 폴리스티렌과 실리케이트가 포함된 폴리스티렌/실리케이트 나노복합체, 그리고 폴리스티렌-메틸메타크릴레이트 공중합체/실리케이트 나노복합체의 탄성 계수를 나타낸 그래프이다.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<5> 본 발명은 박리형 고분자/실리케이트 나노복합체의 제조방법에 관한 것으로서 보다 상세하게는 실리케이트를 유기 치환시키지 않고 순수한 실리케이트를 이용하여 박리된 구조를 갖는 고분자/실리케이트 나노복합체의 제조방법에 관한 것이다.

<6> 고분자 나노복합체는 기존의 마이크로 복합체와는 달리 소량의 실리케이트를 첨가하여도 높은 기계적 물성, 치수 안정성, 여러 가지 기체에 대한 투과 감소 특성을 보여준다. 또한 고분자-층상실리케이트 나노복합체는 우수한 열적 안정성과 자기소화기능을 나타낸다. 이러한 현상들은 실리케이트의 구조가 판상으로 되어있어, 종횡비가 크고 고분자와 상호 작용할 수 있는 면적이 크기 때문에 나타나는 현상이다.

<7> 이렇게 소량의 실리케이트 첨가에도 불구하고 좋은 물성들을 나타내기 때문에, 고분자-층상실리케이트 나노복합체의 응용 가능성은 매우 크다고 할 수 있다. 실제로 미국, 유럽, 일본 등지에서는 상업화가 진행되고 있고, 이미 상업화가 된 것도 있다. 일본의 토요타(Toyota) 그룹에서 나일론-층상실리케이트 나노복합체를 자동차의 타이밍 벨트 커버(timing-belt cover)로서 최초로 상업화시킨 일은 그 좋은 예이다.

- <8> 그러나, 실제로 고분자-층상실리케이트를 제조하는 것은 그리 간단한 일은 아니다. 층상 실리케이트는 상당히 친수성이어서 보통의 소수성을 가지는 고분자와 잘 섞이지 않아 고분자의 삽입(intercalation)을 기대하기가 어렵기 때문이다. 따라서 대개는 알킬암모늄(alkylammonium) 등을 이용하여 층상 실리케이트를 소수성으로 바꾸어준 후 고분자를 실리케이트의 층간에 삽입시켜 나노복합체를 제조하게 된다.
- <9> 이러한 유기 치환된 고분자-층상 실리케이트를 제조하는 방법에는 여러 가지가 있다. 먼저 액체상의 단량체 또는 용매에 녹인 단량체를 유기화된 실리케이트에 삽입시킨 후 바로 중합하여 나노복합체를 얻는 방법이 있다(A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, A. Okada, T. Kurauchi and O. Kamigaito, *J. Mater. Res.*, 8, 1174 (1993)). 이 방법은 다양한 단량체를 이용하여 고분자 실리케이트 복합체를 제조할 수 있는 장점을 갖는다. 또한 고분자를 용매에 녹인 후 층상 실리케이트 층간에 삽입시키는 용액삽입법이 있다(E. Ruiz-Hitzky and P. Aranda, *Adv. Mater.*, 2, 545 (1990)).
- <10> 코넬대학교의 지아넬리스(Giannelis) 그룹에서 고분자를 용융상태에서 실리케이트의 층간에 직접 삽입하는 용융삽입법을 이용하여 고분자-층상실리케이트 나노복합체를 제조하는 방법을 개발하였다(R. A. Vaia, H. Ishii and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, 5, 1694 (1993)). 최근에는 고분자의 존재 하에 직접 실리케이트를 합성하여 고분자-층상실리케이트를 합성하는 방법도 개발되었다(K. A. Carrado, P. Thiyagarajan and D. L. Elder, *Clays Clay Miner.*, 44, 506 (1996)).

<11> 또한 유기 치환된 실리케이트를 이용하여 소수성 폴리머와 상용성이 증가하여 용융삽입시키거나, 용액 중합하여 박리된 실리케이트 나노복합체를 제조하였다. 그러나 유기 치환제의 대부분을 차지하는 알킬암모늄은 과량 사용시 나노복합체의 표면으로 전이되어 나노복합체의 독성이 우려되며, 제조회사는 실리케이트를 유기 치환하는 공정이 필요하거나 치환된 실리케이트를 구매하게 될 것이다. 이 경우 유기 치환된 실리케이트 구매 또는 처리공정상의 비용이 추가적으로 요구되어 복합체 생산의 생산원가 상승의 원인으로 작용하게 되어 경쟁력 상실의 원인이 되는 문제가 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<12> 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 순수 실리케이트를 이용하여 박리형 고분자/실리케이트 나노 복합체를 제조하기 위해 실리케이트와 친화력을 갖는 반응형 유화제를 사용하여 고분자/실리케이트 나노복합체를 제조한다. 즉, 본 발명의 목적은 유화중합법의 일반적인 중합 매질인 물을 사용하여 유화중합법으로 순수 실리케이트에서 박리형 고분자/실리케이트 나노복합체를 제조하는 방법을 제공함에 있다.

【발명의 구성 및 작용】

<13> 본 발명은 유화중합법에 의해 고분자/실리케이트 나노복합체를 제조함에 있어서,

- <14> 층상 실리케이트와, 고분자 중합반응에 제공될 소정의 단량체로부터 상기 층상 실리케이트와 친화력을 가지는 작용기를 보유한 반응형 유화제를 매개하여 초기입자를 형성하는 단계와,
- <15> 상기 단계에 의해 형성된 초기 입자와 추가적으로 공급되는 단량체로부터 상기 형성된 입자의 안정화제를 이용하여 유화중합하는 단계를 포함함을 특징으로 하는 박리형 고분자/실리케이트 나노복합체의 제조방법을 포함한다.
- <16> 상기에서 초기입자 형성단계는 중합계내의 유화중합체의 입자 수를 결정하는 단계로서 통상적으로는 초기 단량체의 첨가량을 중합에 안정성을 저해하지 않는 농도의 범위로 조절함으로써 수행된다. 초기입자 형성을 위한 단량체의 첨가량은 통상적으로는 전체 단량체 첨가량 대비 1~50 중량부의 범위로 한다. 상기 와 같은 범위가 많이 사용되는 이유로는 1 중량부 미만에서는 입자 형성 숫자가 작아 중합속도가 느려지는 문제가 지적되고, 50 중량부를 초과하면 초기 입자 형성시 중합온도가 높아져 폭주반응이 일어날 우려가 있기 때문이다. 다만 상기와 같은 초기 단량체의 첨가량에 대한 한정사항은 공지예에 준하는 것으로 본 발명의 요부를 구성하지는 아니한다.
- <17> 본 발명에 사용가능한 실리케이트는 고분자를 수용할 수 있도록 층상구조를 가지는 실리케이트라면 특별한 한정을 요하지는 아니한다. 다만 고분자의 층간

침투를 용이하게 할 목적으로 실리케이트의 평균적인 층간간격이 7~12Å 이고 양이온 교환능력이 우수한 실리케이트를 사용하는 것이 바람직하다.

<18> 상기와 같은 조건을 만족하는 실리케이트의 예를 들면 몬모릴로나이트, 헥토라이트, 사포나이트, 플로오로헥토라이트 등을 들 수 있다. 이들 실리케이트는 사용자의 요구에 따라 단일 또는 혼용하여 적용할 수도 있다.

<19> 고분자 중합반응에 사용가능한 단량체는 현재 통상적으로 나노복합체의 제조에 적용되고 있는 어떠한 단량체라도 포함한다. 이들 단량체의 예를 들면 스티렌 또는 스티렌 공중합체 등을 들 수 있다. 또한 상기 스티렌과 공중합이 가능한 물질의 예를 들면 메틸메타크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 부타디엔, 이소부틸아크릴레이트, 이소프렌, 하이드록시에틸메틸아크릴레이트 등이 있으며 이들은 단독으로 또는 2종 이상이 혼합된 형태로도 제공될 수 있다.

<20> 반응형 유화제는 중합반응을 매개하기 위해 바람직하기로는 비닐기와 실리케이트와 친화력을 가지는 소정의 작용기를 보유한 것이라면 특별한 한정을 요하지는 아니한다. 상기와 같은 작용기의 예로는 아마이드기, 술폰기 등이 있다. 이들 작용기를 보유하는 반응형 유화제는 실리케이트와의 친화력이 강하여 실리케이트의 층간으로 단량체가 용이하게 유입될 수 있도록 한다. 상기 작용기들을 보유하는 반응형 유화제의 예를 들면, 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판 술폰산(이하 AMPS로 약칭하기로 한다), (3-아크릴아미도프로필)트리메틸암모늄 클로라

이드, [2-(아크릴로이록시)에틸]트리메틸암모니움 메틸 설페이트, 비닐벤질트리메틸암모니움 클로라이드, 3-아크릴아미도-3-메틸부틸트리메틸-암모니움 클로라이드, N,N-디알킬아미노에틸 아크릴레이트, N,N-디알킬아미노에틸 메타크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, N,N-디메틸아미노메틸 아크릴아미드, N,N-디메틸아미노프로필 메타크릴아미드, 2-메타크릴아미도프로필트리메틸암모니움 클로라이드 등이 있으며 이들 물질들은 단독 또는 2이상 혼용하여 적용할 수 있다.

<21> 유화중합에 사용되는 개시제로는 특별한 것에 한정되지는 아니하며 통상적으로 유화중합시 사용가능한 개시제라면 그것으로 충분하다. 이들 개시제들의 예로는 암모늄퍼설페이트, 포타슘퍼설페이트, 아조비스아이소니트릴, 벤질퍼옥사이드 등이 있으며 이들에서 적어도 1종을 첨가하는 것으로 족하다.

<22> 초기입자의 형성 후에 첨가되는 단량체는 성장하는 입자내부에서 단량체 부족상태를 유지하도록 하여 주입되는 단량체가 입자내부에서 중합되도록 주입속도를 조절함으로써 수행된다. 유화중합을 위해 후첨되는 단량체는 통상적으로는 초기입자 형성시의 첨가량에 비해 동일하거나 보다 많은 양이 첨가된다. 상기 주입속도는공지의 예(Gardon theory의 단계 3)에 준하여 조절되어지는 것으로 충분하며, 본 발명의 요부를 구성하지는 아니한다.

<23> 초기입자 형성 후에 수행되는 유화중합은 성장하고 있는 입자를 둘러싸 후 첨하는 단량체들이 입자내로 확산되도록 추진력을 제공하는 소정의 안정화제가 요구된다. 상기 안정화제의 예로는 바람직하기로는 주쇄가 알킬기 또는 에틸렌옥 사이드로 구성되는 선형 알킬벤젠 설포네이트 계열의 음이온 유화제, 비이온성 유화제, 로진비누, 지방비누의 군에서 선택된 적어도 1종 들 수 있다.

<24> 상기 음이온 유화제의 구체적인 예로는 도데실 벤젠설포닉에시드 소듐염, 라우릴에시드 소듐염, 데실설포닉에시드 소듐염, 도데실설포닉에시드 소듐염, 로진의 군에서 선택된 적어도 1종이 있으며, 비이온성 유화제의 예로는 N-트리에톡시레이티드노난아마이드, 데실메틸설포사이드, 베타-도데실말토사이드의 군에서 선택된 적어도 1종을 들 수 있다.

<25> 이하 본 발명의 유화중합에 의한 나노복합체의 제조방법을 구체적인 예를 들어 보다 상세히 설명하기로 한다. 다만 하기 개시하는 각 성분의 첨가량 및 반응조건은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적으로 수행되는 예시에 준한 것으로 필요에 따라 적의 선택할 수 있다.

<26> 먼저 충상 실리케이트의 하나인 몬모릴로나이트를 증류수에 분산시켜 분산액을 제조한다. 다음으로 상기 단계로부터 얻어진 실리케이트 분산액 1~20 중량부, 개시제로 포타슘퍼설페이트 0.1~5 중량부, 단량체로 스티렌 1~50 중량부, 분산매로 증류수 50~450 중량부, 반응형 유화제로는 AMPS 0.1~30 중량부를 중합기에 첨가하여 질소분위기에서 충분히 교반한 후 단량체를 중합하여 초기 입자를 형성한다. 이때 중합기의 온도는 사용되는 개시제의 분해 온도 이상일 것이

요구된다. 따라서 분해온도가 40℃ 이상인 포타습퍼설페이트를 개시제로 하는 경우 이 이상의 온도이면 충분하나, 통상적으로는 중합속도가 빠르면 중합 전환율이 빠르게 상승함에 따라 초기 입자형성시 중합온도는 50~85℃범위가 적당하다.

<27> 상기에서 반응형 유화제의 첨가량은 특별한 한정을 요하지는 아니하나 지나치게 적게 첨가하면 실리케이트의 박리가 원활하지 않는 문제가 있을 수 있고, 반대로 과량 첨가되면 중합계 내의 점도가 상승하고 저 분자량의 올리고머가 많이 형성될 우려가 있어 적절한 조절이 필요하다. 본 발명에서는 상기와 같은 사항을 고려하여 상기 범위로 제안하고 있지만 상기 범위가 반드시 임계적 한계를 가지는 것으로는 볼 수 없다.

<28> 초기 입자의 형성후 입자의 안정화제로 음이온 유화제인 도데실벤젠설포닉 에시드 소듐염 0.1~5 중량부를 주입한 후 나머지 단량체를 연속적으로 또는 간헐적으로 주입하고, 개시제로 포타습퍼설페이트 0.1~5 중량부를 첨가하여 잔류 단량체 모두가 중합에 관여하도록 하여 고농도의 나노복합체를 얻도록 한다.

<29> 이때 단량체 후첨가시의 중합온도는 통상적으로는 초기 온도와 동온이거나 그 보다 높은 온도로 진행된다. 단량체의 주입속도는 성장하는 입자의 중합도 전환율이 85~100% 범위가 되도록 관리하면, 입자내부는 단량체 부족상태를 유지하여 안정한 입자를 합성할 수 있다. 만일 후첨 단량체를 일시에 주입하게 되면 중합체의 안정성이 떨어져 응집이 형성될 수 있어 바람직하지 않다.

- <30> 상기와 같은 과정에 의한 유화중합법의 장점을 정리하면 다음과 같다.
- <31> 첫째 실리케이트는 분산매인 물내에서 층간간격이 넓어지므로 분자량이 적은 단량체가 실리케이트로 전이되기 용이한 환경을 제공하며, 둘째 유기 용매를 사용하지 않는다는 장점을 있다. 셋째 실리케이트와 친화력이 있는 반응기를 보유하는 반응형 유화제를 사용하여 유기 치환의 필요성을 제거할 수 있으며, 넷째 대규모 상업 생산이 가능한 방법으로 상업화에 유리하다.
- <32> 이하 본 발명을 실시예를 통해 설명하고자 한다. 그러나 이들은 본 발명의 일실시예에 불과한 것으로 이들이 본 발명의 권리범위를 한정하는 것은 아니다.
- <33> <실시예 1> 반응형 유화제를 이용한 박리형 폴리스티렌-실리케이트 나노복합체 제조
- <34> 충상 실리케이트의 일종인 몬모릴로나이트(Kunipia-F; Kunimine Co.,; CEC=119meq/100) 5g을 145ml의 증류수에 첨가하고 실온에서 24시간 동안 교반하여 증류수에 몬모릴로나이트를 고루 분산시켰다.
- <35> 몬모릴로나이트 분산액 15 중량부를 반응기에 넣은 후 이와 함께 개시제인 포타슘퍼설페이트 수용액 10 중량부(1% 수용액), 단량체인 스티렌 25 중량부, 삼차 증류수 200 중량부 및 반응형 유화제인 AMPS 1.5 중량부(0.3g)를 반응기에 첨가하고 질소 분위기의 실온에서 1시간 동안 교반시켜 몬모릴로나이트 분산액, 포

타슈퍼설페이트 수용액, 스티렌, AMPS가 증류수 내에서 균일하게 분산되게 하였다.

<36> 분산이 끝난 후 반응기의 온도를 65℃로 조정하고 1시간 동안 등온으로 초기입자를 중합하고, 안정화제로 음이온 유화제의 일종인 도데실벤젠설포닉에시드 소듐염 수용액(10% 수용액) 10 중량부를 주사기를 이용하여 주입 후 같은 온도에서 스티렌 75 중량부를 주사기 펌프를 이용하여 2시간 동안 연속적으로 주입하였다. 단량체 주입이 끝난 후 개시제인 포타슈퍼설페이트 수용액 10 중량부를 첨가하고 반응기의 온도를 85℃로 승온시켜 4시간 동안 유화중합하여 잔류 단량체를 모두 중합시켰다.

<37> 상기 중합이 완료된 폴리스티렌/실리케이트 나노복합체를 동결건조기에서 일주일 정도 건조 후 100℃의 진공오븐에서 24시간 이상 건조시켰다.

<38> <실시에 2> 반응형 유화제를 이용한 박리형 폴리스티렌 메틸메타아크릴레이트 공중합체-실리케이트 나노복합체 제조

<39> 충상 실리케이트의 일종인 몬모릴로나이트(Kunipia-F; Kunimine Co.; CEC=119meq/100) 5g을 145ml의 증류수에 첨가하고 실온에서 24시간 동안 교반하여 증류수에 몬모릴로나이트를 고루 분산시켰다.

<40> 몬모릴로나이트 분산액 15 중량부를 반응기에 넣은 후 이와 함께 개시제인 포타슈퍼설페이트 수용액 10 중량부(1% 수용액), 단량체로 메틸메타아크릴레이트와 스티렌이 50:50의 비율로 혼합된 혼합물 25 중량부, 증류수 200 중량부 및 반

응형 유화제인 AMPS 1.5 중량부(0.3g)를 반응기에 첨가하고 질소 분위기의 실온에서 1시간 동안 교반시켜 몬모릴로나이트 분산액, 포타슘퍼설페이트 수용액, 스티렌, AMPS가 증류수 내에서 균일하게 분산되게 하였다.

<41> 분산이 끝난 후 반응기의 온도를 65℃로 조정하고 1시간 동안 등온으로 초기 입자를 중합하고, 안정화제로 음이온 유화제의 일종인 도데실벤젠설페이트 소듐염 수용액(10% 수용액) 10 중량부를 주사기를 이용하여 주입 후 같은 온도에서 메틸메타아크릴레이트와 스티렌이 50:50의 비율로 혼합된 혼합물 75 중량부를 주사기 펌프를 이용하여 2시간 동안 연속적으로 주입하였다. 단량체 주입이 끝난 후 개시제인 포타슘퍼설페이트 수용액 10 중량부를 첨가하고 반응기의 온도를 85℃로 승온시켜 4시간 동안 유화 중합하여 잔류 단량체를 모두 중합시켰다.

<42> 상기 중합이 완료된 폴리스티렌-메틸메타아크릴레이트 공중합체/실리케이트 나노복합체를 동결건조기에서 일주일 정도 건조 후 100℃의 진공오븐에서 24시간 이상 건조시켰다.

<43> 단량체로 메틸메타아크릴레이트와 스티렌의 혼합단량체를 사용하면 실리케이트 주변으로의 접근이 용이한 메틸메타아크릴레이트가 실리케이트 안쪽으로 많이 분포하면서 스티렌과 공중합을 하여 결과적으로 실리케이트를 박리시키게 된다.

<44> <시험예 1>

<45> 실시예 1의 방법으로 제조한 폴리스티렌/실리케이트 나노 복합체 및 실시예 2의 방법으로 제조한 폴리스티렌-메틸메타아크릴레이트 공중합체/실리케이트 나노복합체의 간격을 X-선 회절분석기(Rigaku X-ray generator; $\text{CuK}\alpha$ radiation, $\lambda=0.15406\text{nm}$)를 이용하여 X-선 스펙트럼을 관찰한 결과를 도 1에 나타내었다(도면 중 E는 extracted(추출한), A는 AMPS, A 다음의 숫자는 반응형 유화제의 첨가량(g), M은 메틸메타아크릴레이트(MMA), S는 스티렌, T는 소듐 몬모릴로나이트(Na-MMT), D는 음이온유화제(DBS-Na), D 다음의 %수치는 복합체내의 소듐 몬모릴로나이트의 중량비를 나타내며 이하 동일하다).

<46> 도 1(a)는 실시예 1에서 합성된 폴리스티렌/실리케이트 나노 복합체의 X선 회절 결과이다. 이때 회절 각도 2θ 는 1.2° 에서 10° 이고 주사 속도는 $2^\circ/\text{min}$ 으로 하여 층간의 거리변화를 측정하였다. 격자간격이 넓게 나타날 수 있는 저분자량의 올리고머 또는 수분을 제거하기 위해 X선 측정 전에 12시간 동안 THF로 속슬렛(soxhlet) 추출장치를 이용하여 추출하였다. X선 회절 결과에서 실리케이트 층간 간격의 규칙성으로 인한 피크가 나타나지 않았고, 이 결과로 박리형 폴리스티렌/실리케이트 나노복합체의 합성을 확인하였다.

<47> 도 1(b)는 실시예 2에서 합성된 폴리스티렌 메틸메타아크릴레이트 공중합체/실리케이트 나노 복합체의 X선 회절 분석 결과로서 EA0.3M-STD3%의 층간 간격의 규칙성으로 인한 피크가 나타나지 않았고 실리케이트가 박리 되었음을 확인할 수 있었다.

<48> <시험예 2>

<49> 열적 특성을 알아보기 위해 실시예 1의 방법으로 제조한 박리형 폴리스티렌/실리케이트 나노복합체의 열무게 분석(Thermogravimetric analysis, TGA)을 측정하한 결과를 도 2에 나타내었다. 180℃ 부근에서의 질량 감소는 AMPS의 분해에 기인하는 것이고, 나노복합체에서 폴리스티렌의 분해 온도는 실리케이트의 함량이 증가함에 따라 더 높은 온도로 이동하였다. 따라서 폴리스티렌/실리케이트 나노복합체는 우수한 열적 특성과 치수 안정성이 요구되는 분야에 적용이 가능한 소재임을 알수 있다.

<50> <시험예 3>

<51> 실시예 1의 방법으로 제조한 폴리스티렌/실리케이트 나노복합체, 실시예 2의 방법으로 제조한 폴리스티렌-메틸메타아크릴레이트 공중합체/실리케이트 나노복합체의 탄성 계수 및 범용 폴리스티렌의 탄성 계수를 온도에 따라 비교하여 도 3에 그 결과를 나타내었다. 측정 범위는 30~130℃이고 분당 3℃의 승온 조건으로 측정하였다.

<52> 박리형 폴리스티렌-메틸메타아크릴레이트 공중합체/실리케이트 나노복합체가 같은 함량의 삽입형(A0.3STD3%) 폴리스티렌/실리케이트 나노복합체와 비교할 경우 탄성 계수가 102% (비교온도 :40℃)의 증가를 나타내었다. 이러한 삽입형 나노복합체에 비해 박리형 고분자 나노 복합체의 우수한 열적 특성은 복합체내에서 실리케이트의 분산 정도에 기인하는 것으로 해석된다. 같은 량의 실리케이트

를 사용하더라도 실리케이트가 박리되어 고분자 전체에 잘 분산되는 경우 고분자와 실리케이트 간의 상호 작용의 수가 증가하게 되어 우수한 기계적 물성을 나타낸다. 따라서 이 복합체는 경량의 무기물을 사용한 우수한 기계적 물성을 나타내는 복합재료로 사용이 가능하다.

【발명의 효과】

<53> 상기 시험에 2 및 시험에 3의 결과에서처럼 본 발명의 고분자/실리케이트 나노복합체는 우수한 열적 특성을 나타내어 내열이 필요하거나 치수 안정성이 요구되는 분야에 적용이 가능한 소재이다. 한편 본 발명의 고분자/실리케이트 나노복합체는 박리형으로써 실리케이트가 박리되어 고분자 전체에 잘 분산되어 고분자와 실리케이트 간의 상호 작용의 수가 증가하게 되어 우수한 기계적 물성을 나타내기 때문에 경량의 무기물을 사용한 우수한 기계적 물성을 나타내는 복합재료로 사용이 가능하다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

유화중합법에 의해 고분자/실리케이트 나노복합체를 제조함에 있어서,

충상 실리케이트와, 고분자 중합반응에 제공될 소정의 단량체로부터 상기 충상 실리케이트와 친화력을 가지는 작용기를 보유한 반응형 유화제를 매개하여 초기입자를 형성하는 단계와,

상기 단계에 의해 형성된 초기 입자와 추가적으로 공급되는 단량체로부터 상기 형성된 입자의 안정화제를 이용하여 유화중합하는 단계를 포함함을 특징으로 하는 박리형 고분자/실리케이트 나노복합체의 제조방법

【청구항 2】

제 1항에 있어서,

충상 실리케이트는 평균적인 층간 간격이 7~12Å 임을 특징으로 하는 박리형 고분자/실리케이트 나노복합체의 제조방법.

【청구항 3】

제 1항에 있어서,

충상 실리케이트는 몬모릴로나이트, 헥토라이트, 사포나이트, 플로오로헥토라이트의 군에서 선택된 적어도 1종을 포함함을 특징으로 하는 박리형 고분자/실리케이트 나노복합체의 제조방법.

【청구항 4】

제 1항에 있어서,

유화중합에 사용되는 개시제는 암모늄퍼설페이트, 포타슘퍼설페이트, 아조비스아이소니트릴, 벤질퍼옥사이드의 군에서 선택된 적어도 1종을 포함함을 특징으로 하는 박리형 고분자/실리케이트 나노복합체의 제조방법.

【청구항 5】

제 1항에 있어서,

상기에서 단량체는 스티렌 또는 스티렌 공중합체 임을 특징으로 하는 박리형 고분자/실리케이트 나노복합체의 제조방법.

【청구항 6】

제 1항에 있어서,

반응형 유화제는 중합을 매개하기 위한 비닐기를 구비함을 특징으로 하는 박리형 고분자/실리케이트 나노복합체의 제조방법.

【청구항 7】

제 1항 또는 제 6항에 있어서,

반응형 유화제는 아마이드기, 술폰기에서 선택된 적어도 1종의 작용기를 구비함을 특징으로 하는 박리형 고분자/실리케이트 나노복합체의 제조방법.

【청구항 8】

제 7항에 있어서,

상기 반응형 유화제는 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판 술폰산, (3-아크릴아미도프로필)트리메틸암모늄 클로라이드, [2-(아크릴로이록시)에틸]트리메틸암모늄 메틸 설페이트, 비닐벤질트리메틸암모늄 클로라이드, 3-아크릴아미

도-3-메틸부틸트리메틸-암모니움 클로라이드, N,N-디알킬아미노에틸 아크릴레이트, N,N-디알킬아미노에틸 메타크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, N,N-디메틸아미노메틸 아크릴아미드, N,N-디메틸아미노프로필 메타크릴아미드, 2-메타크릴아미도프로필트리메틸암모니움 클로라이드의 군에서 선택된 적어도 1종을 포함함을 특징으로 하는 박리형 고분자/실리케이트 나노복합체의 제조방법.

【청구항 9】

제 1항에 있어서,

상기 안정화제는 주쇄가 알킬기 또는 에틸렌옥사이드로 구성되는 선형 알킬벤젠 설포네이트 계열의 음이온 유화제, 비이온성 유화제, 로진비누, 지방비누의 군에서 선택된 적어도 1종을 포함함을 특징으로 하는 박리형 고분자/실리케이트 나노복합체의 제조방법.

【청구항 10】

제 5항에 있어서,

상기 스티렌 공중합체는 스티렌과 메틸 메타크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 부타디엔, 이소부틸 아크릴레이트, 이소프렌, 하이드록시에틸메틸아크릴레이트의 군에서 선택된 적어도 1종의 단량체와 혼합된 공중합체임을 특징으로 하는 박리형 고분자/실리케이트 나노복합체의 제조방법.

【청구항 11】

제 9항에 있어서,

상기 음이온 유화제는 도데실 벤젠술포닉에시드 소듐염, 라우릴에시드 소듐염, 데실술포닉에시드 소듐염, 도데실술포닉에시드 소듐염, 로진의 군에서 선택된 적어도 1종을 포함함을 특징으로 하는 박리형 고분자/실리케이트 나노복합체의 제조방법.

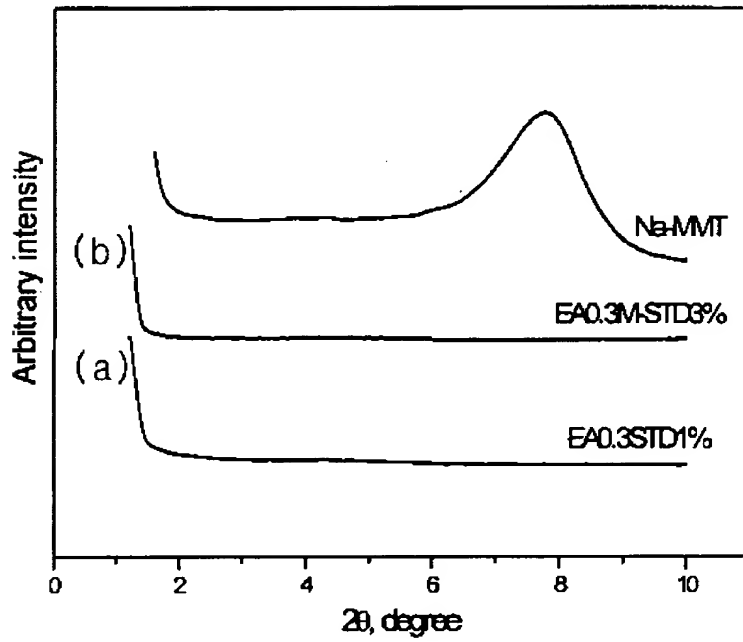
【청구항 12】

제 9항에 있어서,

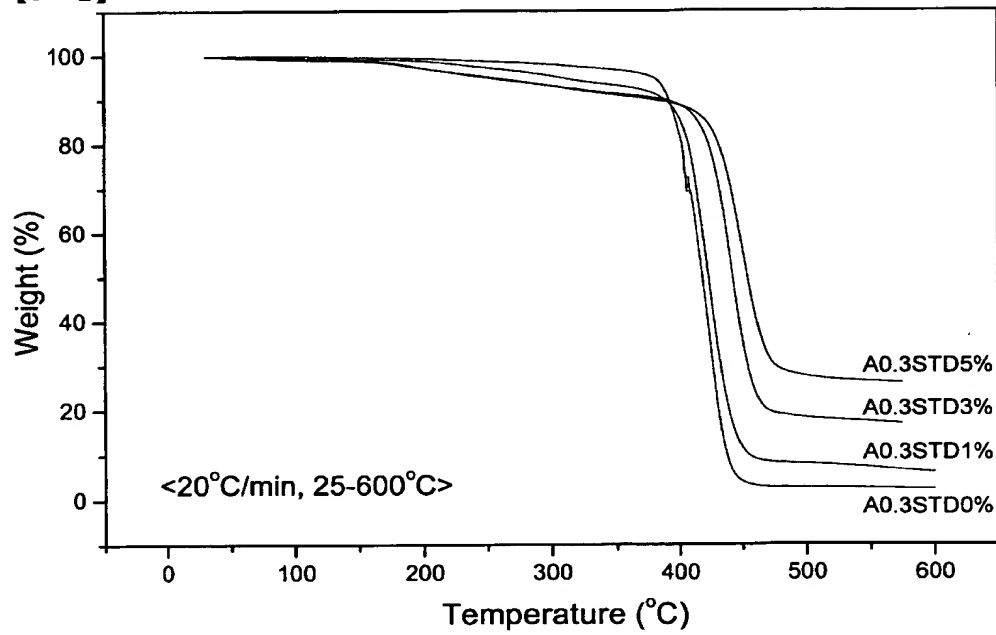
상기 비이온성 유화제는 N-트리에톡시레이티드노난아마이드, 데실메틸설폭사이드, 베타-도데실말토사이드의 군에서 선택된 적어도 1종을 포함함을 특징으로 하는 박리형 고분자/실리케이트 나노복합체의 제조방법

【도면】

【도 1】



【도 2】



【도 3】

